第30卷 第2期
2016年2月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 2
February 2016

纺丝液参数对静电纺丝制备镁铝尖晶石纤维的影响*

崔 燚[1] 魏恒勇[1,2] 王合洋[1] 魏颖娜[1] 林 健[2] 卜景龙[1] 王 鹏[1]

1. 华北理工大学材料科学与工程学院 河北省无机非金属材料重点实验室 唐山 063009
2. 同济大学材料科学与工程学院 上海 201804

摘 要 以无水氯化镁和无水氯化铝为原料, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为助纺剂, 无水乙醇和N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 采用非水解溶胶-凝胶法制备纺丝前驱体溶液, 利用静电纺丝技术获得镁铝尖晶石凝胶/PVP前驱体纤维, 经900℃煅烧合成出镁铝尖晶石纤维。借助XRD, FTIR, SEM和TEM研究了凝胶化温度、凝胶用量和PVP用量等纺丝液参数对镁铝尖晶石纤维相组成及结构的影响。结果表明, 直接添加混合溶液时, 虽能合成出物相为镁铝尖晶石的纤维, 但纤维交联严重, 还出现了较多念珠状颗粒; 当凝胶化温度为120℃时, 纤维则出现了明显的断裂; 纤维直径随凝胶用量和PVP用量的增加而增大。当凝胶化温度为100℃、凝胶用量为0.068 mol/L、PVP用量为0.045 g/mL时, 纤维为镁铝尖晶石相, 表面光滑、连续, 直径均匀且细小, 平均直径为121 nm, 经1600℃煅烧后仍保持良好的纤维形貌。

关键词 无机非金属材料, 静电纺丝, 镁铝尖晶石, 纤维, 非水解溶胶-凝胶

分类号 TQ343+.41 文章编号 1005-3093(2016)02-0115-08

Effect of Spinning Solution Parameters on Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Fibers *via* Electrospinning

CUI Yi[1] WEI Hengyong[1,2**] WANG Heyang[1] WEI Yingna[1] LIN Jian[2] BU Jinglong[1] WANG Peng[1]

1. College of Material Science and Engineering, Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China

2. College of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

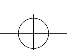
*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51302064 and Youth Foundation of North China University of Science and Technology No. Z201413.

Manuscript received February 2, 2015; in revised form August 4, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0315)2592358, E-mail: why_why2000@163.com

ABSTRACTS A solution for electro-spinning of fibers was prepared *via* non-hydrolytic sol-gel method with ethanol and dimethyl formamide (DMF) as solvent, $MgCl_2$ and $AlCl_3$ as raw material and polyvinylpyrrolidone (PVP) as additive. With the above solution, precursor fibers of magnesia-alumina spinel were prepared by electrospinning technology, which then were calcined at 900℃ to finally produce fibers of magnesia-alumina spinel. The effect of gelation temperature, the content of gel and PVP on the phase composition and microstructure of magnesia-alumina spinel fibers was studied by XRD, FTIR, SEM and TEM. The result shows that magnesia-alumina spinel fibers could be produced with the fiber precursor prepared with the fresh solution which was not subjected to sol-gel treatment, but such fibers were cross-linked seriously and on which there existed significant amount of moniliform particles; For those made of the fiber precursor prepared with the solution after gelation at 120℃, such fibers were apt to fracture and the diameter of which increased with the increasing dosage of gel and PVP; For those made of the fiber precursor prepared with the solution after gelation at 100℃ with a dosage of 0.068 mol/L gel and 0.045 g/mL

* 国家自然科学基金51302064和华北理工大学青年基金Z201413资助项目。
2015年2月2日收到初稿; 2015年8月4日收到修改稿。
本文联系人: 魏恒勇
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.071



PVP, the fibers were smooth, continuous and homogeneous with an average diameter 121 nm, and furthermore, these fibers still showed good a morphology even after calcined at 1600℃.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, electro-spinning, magnesium aluminate spinel, fibers, non-hydrolysis sol-gel

镁铝尖晶石具有熔点高、硬度大、热膨胀系数小、热导率较低、抗热震性好、红外透过及绝缘性良好、耐腐蚀以及化学稳定性高等优点[1], 而镁铝尖晶石纤维除具有上述特性外, 还具有密度低、弹性模量高、抗高温氧化及抗蠕变等优点, 在航空航天、复合材料、微电子、精密光学器件、催化剂载体和纤维增强气凝胶方面有广泛的应用[2, 3]。

目前, 镁铝尖晶石纤维制备研究的报道相对较少, 主要有提拉法、干法纺丝法和气相沉积法。Boulton等[4]以$Al_2Cl(OH)_5$、无水$AlCl_3$和蒸馏水为原料, 采用提拉法在1000℃得到镁铝尖晶石纤维。Laine[5]以$Mg(O_2CCH_3)_2·4H_2O$和$Al(O_2CH)_3·3H_2O$为原料, 甲酸、乙二醇和异丁酸为稳定剂利用干法纺丝法分别在1200℃和1500℃制备出结构疏松和致密的镁铝尖晶石纤维。段红娟等[3]利用气相沉积法制备出直径小于100 nm的镁铝尖晶石纤维。杨道媛等[6]以氧化铝、金属铝和氧化镁为原料, 利用气相沉积法合成出六方柱状镁铝尖晶石纤维。采用提拉法、干法纺丝法制备的镁铝尖晶石纤维直径多为微米级, 纤维柔性不好, 易断裂。尽管采用气相沉积法可以制备出直径约为100 nm的镁铝尖晶石纤维, 但合成温度高、工艺过程不易控制。

相比之下, 采用静电纺丝法制备陶瓷纤维时, 不仅制备工艺简单, 合成温度较低, 而且纤维直径在纳米级, 纤维长径比大, 具有较好的柔性[7]。目前, 该方法已被成功应用于TiO_2、Al_2O_3、SiO_2及莫来石等纤维的制备[8-10]。然而, 采用静电纺丝技术制备镁铝尖晶石纤维的研究尚处于起步阶段, 相关报道极少, Dong等[11]以$Mg(NO_3)_2·6H_2O$、$Al(NO_3)_3·9H_2O$和$Cr(NO_3)_3·9H_2O$为原料采用静电纺丝技术制备$MgAl_2O_4$:xCr^{3+}纤维, 但其合成温度高(1100℃), 纤维直径较粗(约1 μm), 这主要是由于以金属盐为原料, 采用水解法制备纺丝液时, 水解聚合过程难以控制, 纺丝过程中易快速凝胶化, 且难以实现原子级均匀混合, 导致纤维直径较粗且不均匀, 合成温度偏高, 这些缺点制约了静电纺丝制备镁铝尖晶石纤维的发展。

非水解溶胶-凝胶法无需经过金属醇盐水解过程, 直接通过反应物之间的脱卤代烷或脱醚缩聚反应形成凝胶, 可实现组分的原子级均匀混合, 因此, 可显著降低复合氧化物的合成温度。魏恒勇等[12]采用非水解溶胶-凝胶法, 在900℃制备出平均粒径为50 nm的镁铝尖晶石粉体。不仅如此, 非水解凝胶表面残余的有机基团可促进其溶解于有机溶剂中, 还可与高分子聚合物形成物理化学结合[13]。具有上述特性的非水解凝胶, 有望用于静电纺丝前驱体溶液制备。

本文以无水氯化镁、无水氯化铝、无水乙醇和二氯甲烷为原料, 采用非水解溶胶-凝胶法制备镁铝尖晶石凝胶, 再以PVP为助纺剂, 无水乙醇和DMF为溶剂制备出纺丝前驱体溶液, 利用静电纺丝技术制备镁铝尖晶石纤维, 研究凝胶化温度、凝胶用量和PVP用量对镁铝尖晶石纤维物相组成和结构的影响。

1 实验方法

1.1 镁铝尖晶石纤维制备

实验原料包括无水氯化镁、无水氯化铝、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量1300000)、无水乙醇、二氯甲烷及N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 均为分析纯。

先将7.5 mL二氯甲烷和0.25 mL乙醇倒入100 mL烧杯中, 再先后称量0.07 g无水氯化镁和0.20 g无水氯化铝缓慢加入其中, 室温下搅拌30 min, 形成混合溶液, 将溶液从室温加热至凝胶化温度, 形成镁铝尖晶石干凝胶。将PVP缓慢加入8 mL乙醇中, 搅拌后形成PVP乙醇溶液。将PVP乙醇溶液倒入镁铝尖晶石干凝胶中, 再依次加入2 mL乙醇和1 mL DMF, 磁力搅拌2 h, 得到静电纺丝前驱体溶液。在上述实验基础上, 按表1中参数调节凝胶化温度、凝胶用量和PVP用量制备镁铝尖晶石纤维。

采用静电纺丝工艺, 按如下纺丝参数制备镁铝尖晶石凝胶/PVP前驱体纤维：纺丝电压为15 kV, 进料流速为0.8 mL/h, 针头直径为0.8 mm, 接收距离为13 cm。将制得镁铝尖晶石凝胶/PVP前驱体纤维放入110℃烘箱中干燥16 h, 再经900℃或1600℃煅烧1 h, 升温速率为3℃/min, 获得镁铝尖晶石纤维。

1.2 测试与表征

采用D/MAX2500PC X射线衍射仪(XRD)分析所得产物的物相组成, 扫描角度为10°−80°, 扫描速率为10°/min, Cu$K_α$。采用S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测所合成纤维的结构。采用VERTEX70型傅里叶红外光谱分析仪(FTIR)测试溶



表1 实验方案

Table1 The experimental scheme

Technological parameter		$MgCl_2$ /g	$AlCl_3$ /g	C_2H_5OH /mL	CH_2Cl_2 /mL	PVP /g	EtOH /mL	Gel temperature /℃
Gel temperature	Added directly	0.07	0.20	0.25	7.5	0.5	8	Added directly
	100	0.07	0.20	0.25	7.5	0.5	8	100
	120	0.07	0.20	0.25	7.5	0.5	8	120
Content of gel	0.068 mol/L	0.07	0.20	0.25	7.5	0.5	8	100
	0.100 mol/L	0.11	0.30	0.37	11.3	0.5	8	100
	0.136 mol/L	0.14	0.40	0.50	15	0.5	8	100
Dosage of PVP	0.027 g/mL	0.07	0.20	0.25	7.5	0.3	8	100
	0.045 g/mL	0.07	0.20	0.25	7.5	0.5	8	100
	0.063 g/mL	0.07	0.20	0.25	7.5	0.7	8	100

胶、凝胶及纤维的化学结构。采用JEM-1400plus型透射电子显微镜(TEM)观察纤维的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 凝胶化温度对镁铝尖晶石纤维组成及形貌的影响

直接添加以及经100℃和120℃凝胶化时制备的镁铝尖晶石纤维XRD谱如图1所示。由图可知，不同凝胶化温度下制得的纤维经900℃煅烧后均为镁铝尖晶石相，直接添加以及经120℃凝胶化时能够合成镁铝尖晶石相，但凝胶化温度为100℃时镁铝尖晶石相发育相对更好。

图2和3给出其SEM像和纤维直径分布图。直接添加时，镁铝尖晶石纤维交联严重，样品中还出现了较多念珠状颗粒，直径分布严重不均，平均直径约406 nm；凝胶化温度为100℃时，镁铝尖晶石纤维无明显交联，表面光滑，直径细小，平均直径为121 nm，直径分布在50−250 nm。但是，当凝胶化温度为120℃时，镁铝尖晶石纤维出现了明显的断裂，平均直径为128 nm，直径分布在50−250 nm。直接添加时凝胶聚合程度低，相当于在纺丝体系中加入了无机盐，体系的导电率增加，溶液流速也会随之增加，造成纺丝纤维直径增加[14]。另外，由于无水氯化镁和氯化铝在纺丝液中聚合程度低，极易吸收空气中的水分，因此，造成纤维粘连严重。而凝胶化温度为120℃时，可能由于凝胶聚合程度过大，造成凝胶颗粒难以与纺丝溶液中PVP有效结合，在经历高温煅烧时，随着PVP分解，纤维出现了明显断裂，因此，凝胶化温度为100℃制备的镁铝尖晶石纤维较好。

图4给出了不同凝胶化温度所制备凝胶的FTIR谱。直接添加时，样品的红外图谱中除了611 cm^{-1}处为镁铝尖晶石网络结构的Al—O对称伸缩振动

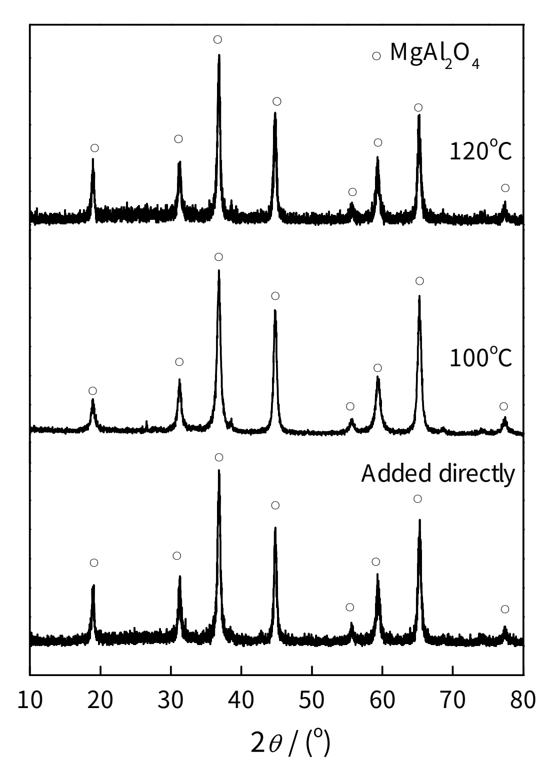


图1 不同凝胶化温度时所制备纤维的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of fiber prepared at different gel temperature

峰，还在883、1045和1087 cm^{-1}处出现了大量Mg—O—CH_2CH_3与Al—O—CH_2CH_3基团中的C—O振动峰；1270和1394 cm^{-1}附近的宽吸收带为Mg—O—CH_2CH_3或者Al—O—CH_2CH_3基团中CH_2基偏转振动峰[5, 15]，说明存在较多的未聚合的Mg—O—CH_2CH_3和Al—O—CH_2CH_3基团，没有完全形成Mg—O—Al异质聚合。当凝胶化温度为100℃和120℃时，红外图谱中在617、605和474 cm^{-1}出现了镁铝尖晶石网络凝胶Mg—O—Al中$[AlO_6]$振动峰[16]。表明提高凝胶化温度促进了原料之间的非水解聚

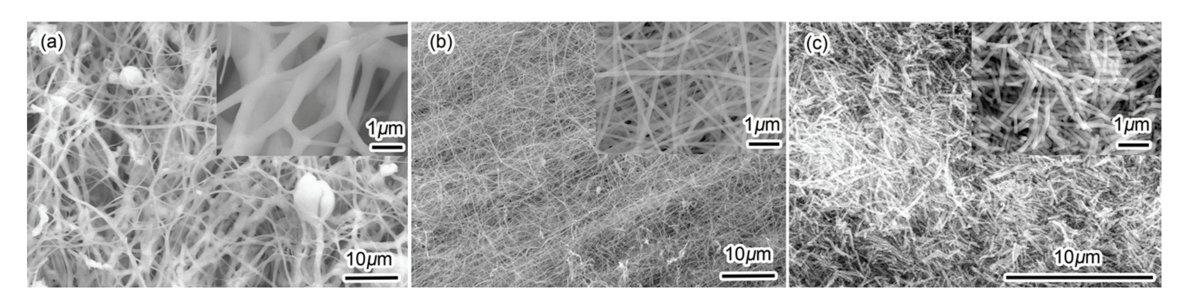


图2 不同凝胶化温度纤维样品的SEM像

Fig.2 SEM images of fibers at different gel temperatures, (a) added directly, (b) 100℃, (c) 120℃

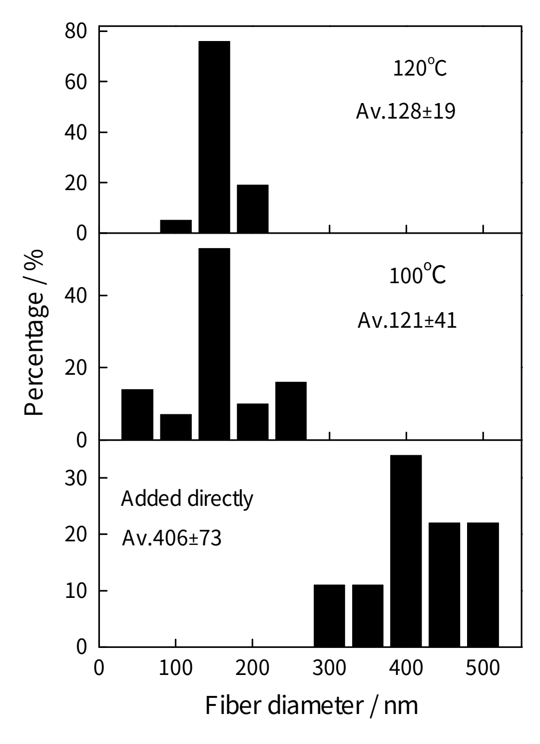


图3 不同凝胶化温度纤维样品的纤维直径分布图

Fig.3 Diameter distribution of fibers prepared at different gel temperatures

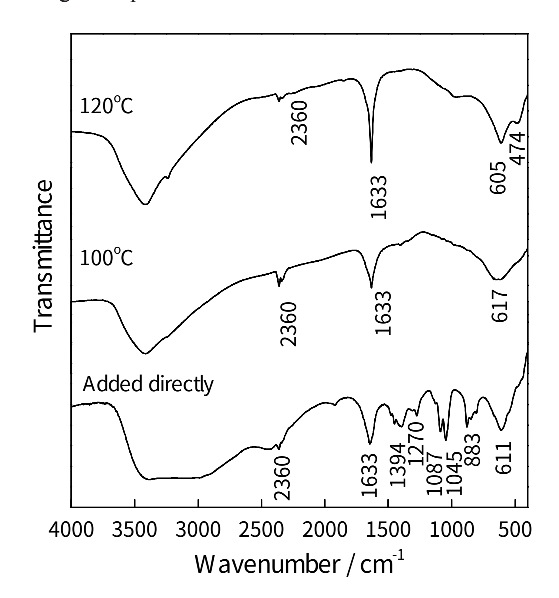


图4 不同凝胶化温度下镁铝尖晶石凝胶的FTIR谱

Fig.4 FTIR of magnesium aluminate spinel gel prepared at different gel temperatures

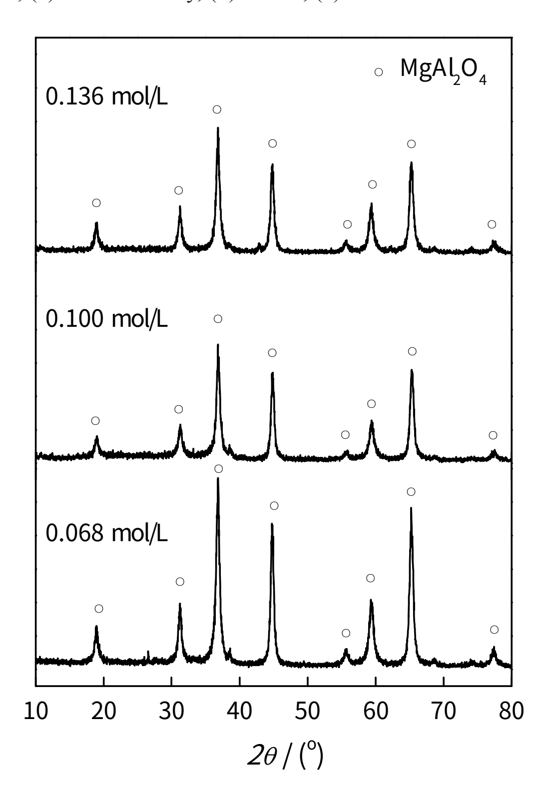


图5 镁铝尖晶石凝胶用量不同时纤维的XRD谱

Fig.5 XRD spectra of magnesium aluminate spinel fibers prepared with different gel contents

合反应, 形成了镁铝尖晶石网络凝胶, 凝胶聚合度增加。

2.2 凝胶用量对镁铝尖晶石纤维相组成及形貌的影响

凝胶用量为0.068、0.100和0.136 mol/L时制备的镁铝尖晶石纤维XRD谱如图5所示。由图可知, 不同凝胶用量制备时, 所得到的镁铝尖晶石凝胶/PVP纤维经过900℃煅烧1 h后, 产物均为镁铝尖晶石相, 表明凝胶用量对镁铝尖晶石物相组成的影响不大。

图6和7给出了样品的SEM像和纤维直径分布图。由图可以看出, 当凝胶用量为0.068 mol/L时, 纤维表面光滑、直径较小、纤维弯曲, 存在大量细小纤维, 纤维平均直径为121 nm。凝胶用量为0.100 mol/L时, 细小纤维数量明显减少, 纤维平均直径增加为176 nm, 直径分布50-300 nm。凝胶用量

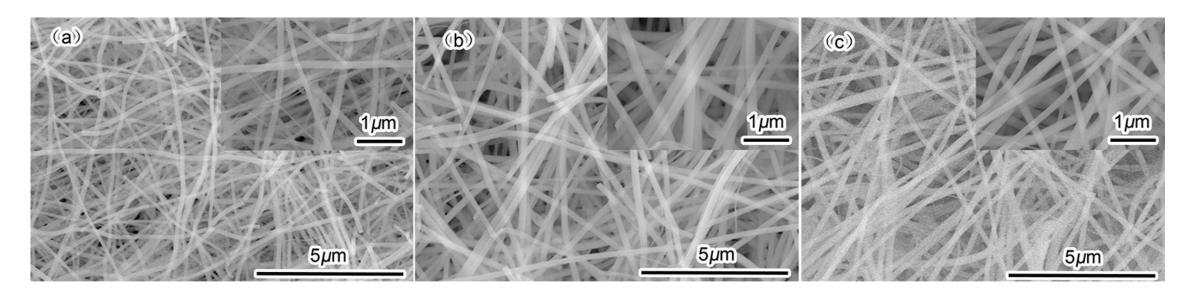


图6 不同凝胶用量时镁铝尖晶石纤维的SEM像

Fig.6 SEM images of magnesium aluminate spinel fibers prepared with different gel contents, (a) 0.068 mol/L, (b) 0.100 mol/L, (c) 0.136 mol/L

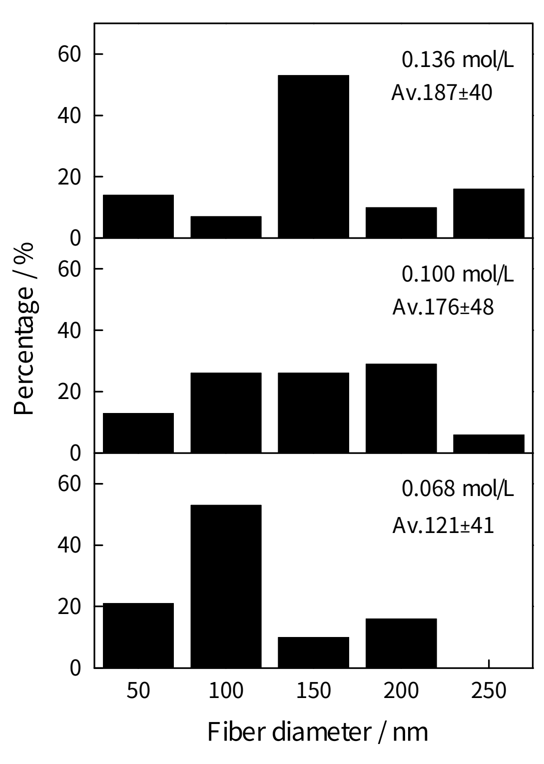


图7　不同凝胶用量时镁铝尖晶石纤维的纤维直径分布图

Fig.7 Diameter distribution of magnesium aluminate spinel fibers prepared with different gel contents

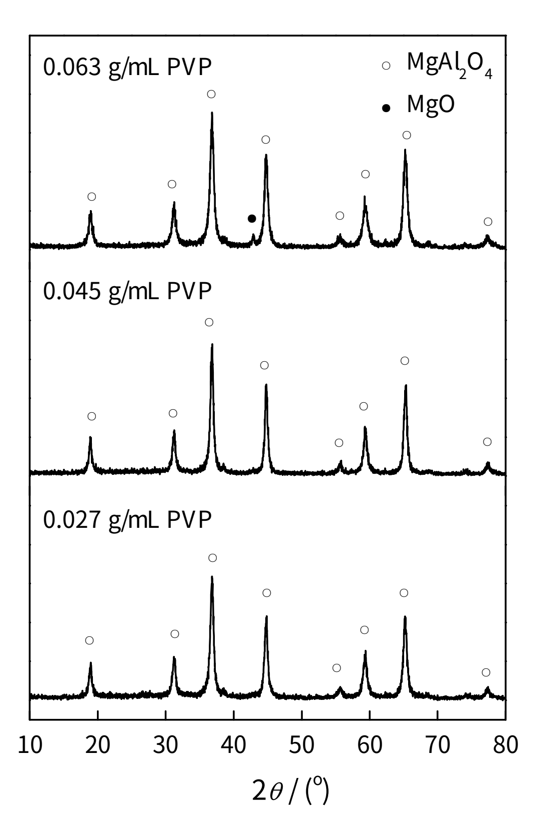


图8 不同PVP用量所得镁铝尖晶石纤维的XRD谱

Fig.8 XRD spectra of magnesium aluminate spinel fiber prepared with different PVP contents

为0.136 g/mol时, 纤维直径略有增加, 平均直径为187 nm, 纤维直径分布在100−300 nm。随着凝胶用量的增加, 前驱体纤维煅烧后体系中镁铝尖晶石成分增加, 所以, 纤维直径略有增加趋势。

2.3 PVP用量对镁铝尖晶石纤维相组成及形貌的影响

PVP用量为0.027、0.045和0.063 g/mL时制备的镁铝尖晶石纤维XRD谱如图8所示。由图可知, 当PVP用量为0.027和0.045 g/mL时, 静电纺丝所得纤维经900℃煅烧1 h后均为镁铝尖晶石相, PVP用量为0.063 g/mL时, 纤维中除镁铝尖晶石相外, 还含有一定量的方镁石相。

图9和10为不同PVP用量制备的纤维SEM像和纤维直径分布图。可以看到, 当PVP用量为0.027 g/mL时, 纤维结块及粘连现象严重, 长纤维表面上有许多细小的纤维, 有大量念珠状生成。当PVP用量为0.045 g/mL时, 纤维直径主要分布在50−250 nm, 纤维表面光滑, 无交联。PVP用量增加至0.063 g/mL时, 镁铝尖晶石纤维直径明显增大, 纤维粗细不均匀, 纤维分布在50 nm至800 nm。当PVP用量增加时, 溶液粘度上升, 溶液的粘滞束缚力也较大, 电荷间的静电斥力克服粘滞束缚力程度减弱, 使得形成的喷射细流相对较粗, 收集到的复合纤维直径也会增大, 最终造成煅烧后的镁铝尖晶石纤维直径较粗。PVP用量为0.027 g/mL时, 溶液粘度低, 分子链间缠结作用极小, 凝胶颗粒不能均匀分布在PVP高分子链上, 纺丝过程中细流的形态主要靠表面张力来维持, 因此很难保持其连续性, 此时会形成喷射液滴[17]。同时, 当溶液中PVP浓度过低时, 溶剂

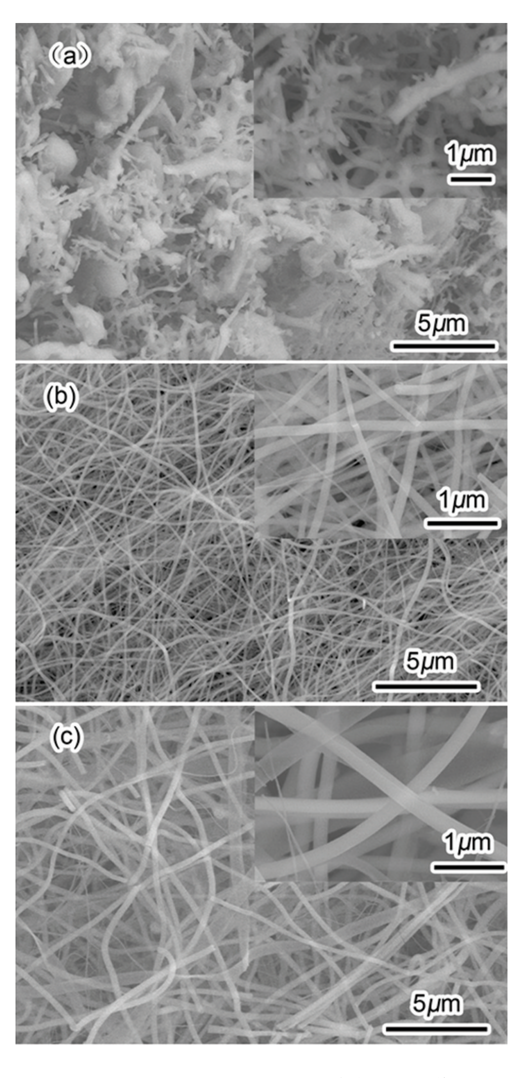


图9 不同PVP用量所纺纤维的SEM像

Fig.9 SEM images of fibers prepared with different PVP contents, (a) 0.027 g/mL, (b) 0.045 g/mL, (c) 0.063 g/mL

量就相对较多，在喷丝过程中不能完全挥发，只能在接收板上慢慢蒸发，导致镁铝尖晶石纤维出现许多念珠及块状物[18]。随着溶液中PVP浓度的增加，其粘度增大，粘弹力亦随之增加，导致表面张力变大，从而影响液滴的分裂能力，使直径变大。因此，纺丝液中PVP的浓度为0.045 g/mL时纤维的形貌比较好。

2.4 镁铝尖晶石纤维的耐高温性能分析

为了研究镁铝尖晶石纤维的耐高温性能，将凝胶化温度为100℃、凝胶用量为0.068 mol/L和PVP用量为0.045 g/mL时制备的镁铝尖晶石/PVP前驱体纤维分别在900℃和1600℃煅烧1 h，其XRD谱如图11所示。

煅烧温度为900℃和1600℃时，产物全部为镁铝尖晶石相，煅烧温度为1600℃时衍射峰更加尖锐，晶体发育良好。镁铝尖晶石纤维经900℃和1600℃煅烧后纤维形貌如图12所示。煅烧温度为

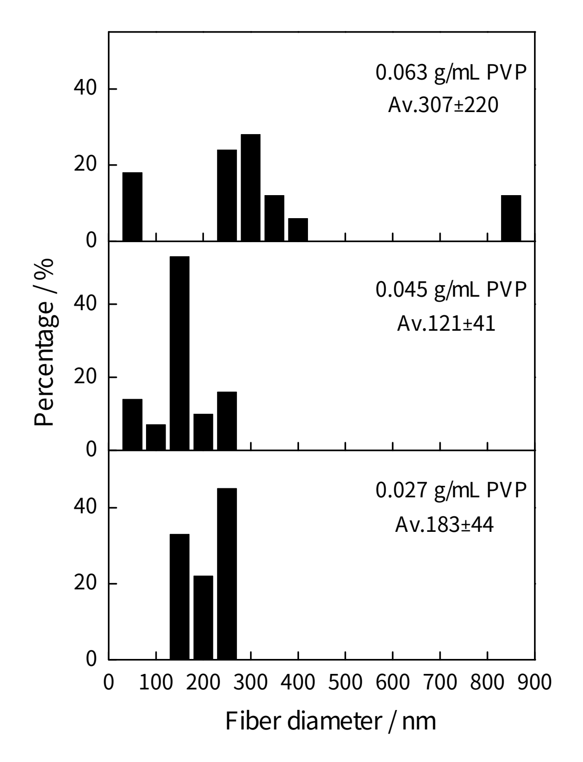


图10 不同PVP用量所纺纤维的纤维直径分布图

Fig.10 Diameter distribution of fibers prepared with different PVP contents

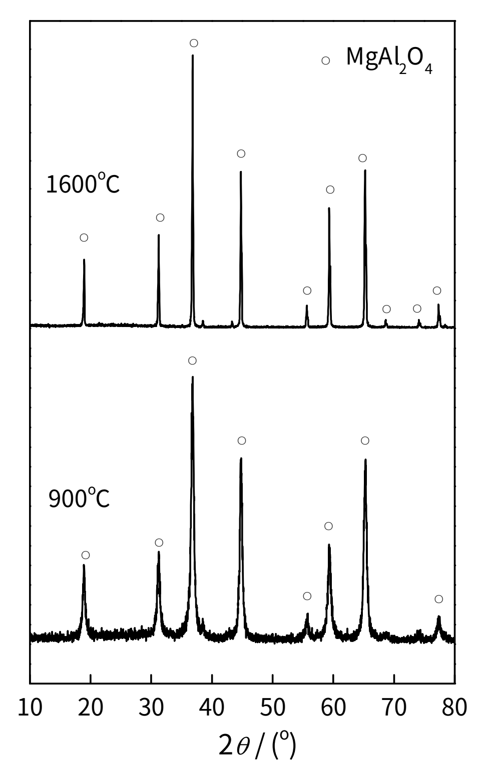


图11 镁铝尖晶石纤维经900℃和1600℃煅烧后的XRD谱

Fig.11 XRD spectra of magnesium aluminate spinel fiber calcined at 900℃ and 1600℃

900℃时，纤维表面光滑，纤维平均直径约150 nm；而煅烧温度为1600℃时，纤维变得弯曲且表面粗糙，纤维上晶粒发育较好，纤维中细小的晶粒逐渐被

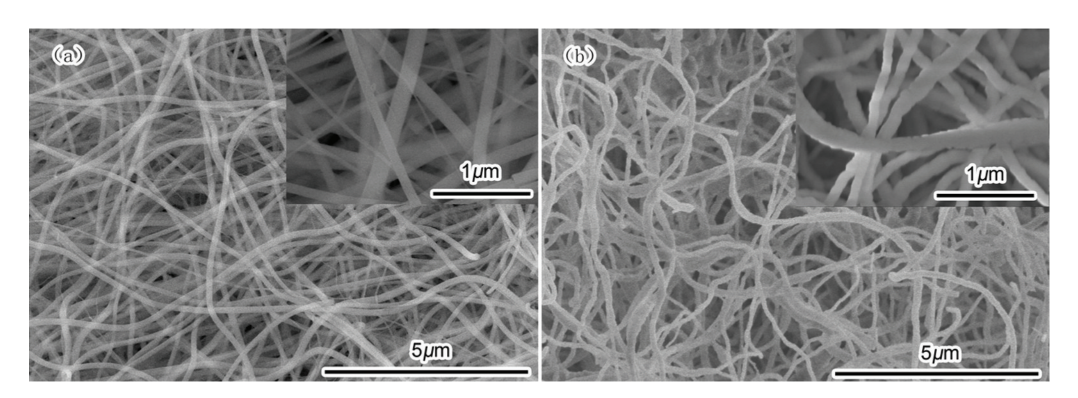


图12 镁铝尖晶石纤维经900℃和1600℃煅烧后的SEM像

Fig.12 SEM images of magnesium aluminate spinel fiber calcined at 900℃ (a) and 1600℃ (b)

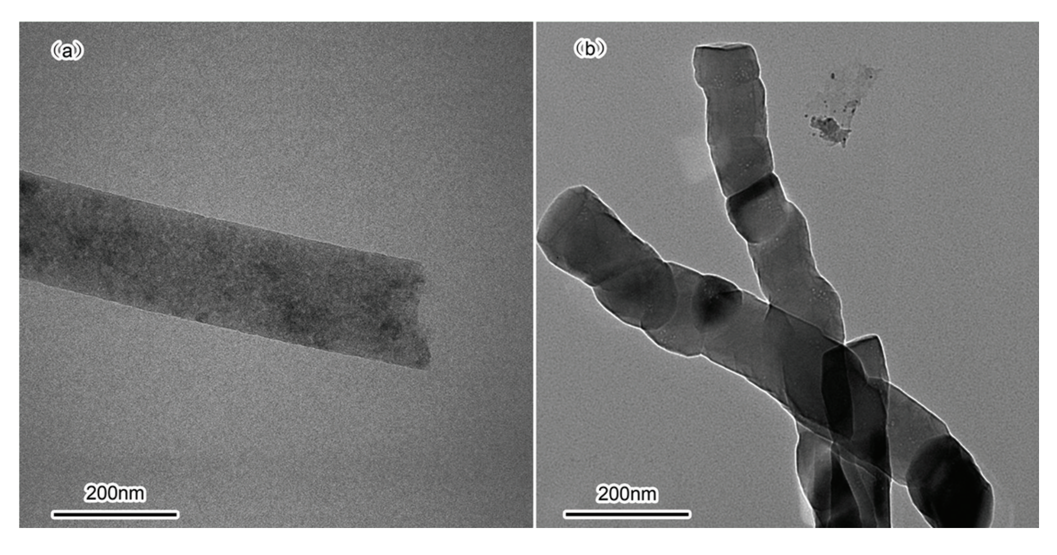


图13 镁铝尖晶石纤维经900℃和1600℃煅烧后的TEM像

Fig.13 TEM images of magnesium aluminate spinel fiber calcined at 900℃ (a) and 1600℃ (b)

较大的晶粒"吞噬", 部分纤维呈现出一边粗中间细的现象[19], 纤维平均直径约180 nm, 此时, 纤维未发生坍塌和断裂, 仍保持了良好的纤维形貌, 能够保证其在高温使用时仍具有镁铝尖晶石纤维的优异特性, 具有较大的应用潜力。

进一步对比900℃和1600℃时镁铝尖晶石纤维的内部结构变化, 结果如图13所示。由图13可以看到煅烧温度为900℃时纤维由纳米晶粒堆积而成, 晶粒细小、均匀, 晶粒直径约20 nm, 此时纤维表面光滑, 纤维直径约170 nm; 当煅烧温度为1600℃时, 镁铝尖晶石晶粒发育良好, 晶粒明显长大, 晶粒直径约100 nm, 纤维直径约为160 nm, 纤维呈现出类似于竹子的"节节生长", 纤维表面变得粗糙。

3 结 论

1. 采用非水解溶胶-凝胶法制备的纺丝前驱液能与静电纺丝技术相结合制备出镁铝尖晶石纤维。直接添加和经120℃凝胶化时均能合成镁铝尖晶石纤维, 但纤维交联及断裂现象严重, 凝胶化温度为100℃时镁铝尖晶石相发育相对更好, 纤维粗细均匀, 直径分布在50−250 nm。

2. 凝胶用量对镁铝尖晶石纤维物相组成影响不大, 不同凝胶用量下制备的镁铝尖晶石纤维表面光滑、连续, 纤维直径随凝胶用量的增加而增大, 当凝胶用量为0.068 mol/L时纤维直径较小, 为121 nm。

3. 当PVP用量为0.027 g/mL时, 镁铝尖晶石纤维结块及粘连现象严重, 有大量念珠状生成; PVP用量为0.063 g/mL时, 纤维含有少量方镁石相, 纤维粗细不均匀, 直径明显增大; 当PVP用量为0.045 g/mL, 纤维粗细均匀, 直径分布在50−250 nm。镁铝尖晶石纤维经1600℃煅烧后仍具有良好的纤维形貌。

参 考 文 献

1 I. Ganesh, A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications, International Materials Reviews, **58**(2), 63(2013)

2 YANG Daoyuan, ZHANG Rui, MIAO Jinqi, HU Jinming, LU Hongxia, XU Hongliang, Transparent magnesium aluminum spinel fibre and manufacture method thereof, China Patent, 2006101070740 (2007)

(杨道媛, 张 锐, 苗晋琦, 胡金明, 卢红霞, 许红亮, 透明镁铝尖晶石纤维及其制备方法, 中国专利, 2006101070740(2007))

3 DUAN Hongjuan, ZHU Hongxi, DENG Chengji, YUAN Wenjie, Influence of temperature and atmosphere on the synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel fiber, Journal of Synthetic Crystals, **11**, 2380(2013)
(段红娟, 祝洪喜, 邓承继, 员文杰, 温度和气氛对合成镁铝尖晶石纤维的影响, 人工晶体学报, **11**, 2380(2013))

4 J. M. Boulton, K. Jones, H. G. Emblen, The preparation of spinel fibre by a sol-gel route, Journal of Materials Science Letters, **9**(8), 914(1990)

5 Y. LIU, R. M. Laine, Spinel fibers from carboxylate precursor, Journal of the European Ceramic Society, **19**(11), 1949(1999)

6 YANG Daoyuan, JIA Xiaolin, GUO Xinrong, ZHANG Haijun, SUN Jialin, ZHONG Xiangcong, Preliminary study on the mechanism of $MgAl_2O_4$ fibres growth, Materials Review, **18**(z1), 311(2004)
(杨道媛, 贾晓林, 郭新荣, 张海军, 孙加林, 钟香崇, 六方柱状$MgAl_2O_4$纤维的合成机理初探, 材料导报, **18**(z1), 311(2004))

7 DING Bin, YU Jianyong, *Electrospinning and Nanofibers* (Beijing, China Textile & Apparel Press, 2011) p.95
(丁 彬, 俞建勇, 静电纺丝与纳米纤维(北京, 中国纺织出版社, 2011)p.95)

8 W. M. Kang, A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology, Textile Research Journal, **81**(2), 148(2011)

9 ZONG Xue, CAI Yibing, SUN Guiyan, ZHAO Yong, HUANG Fenglin, SONG Lei, HU Yuan, FONG Hao, WEI Qufu, Fabrication and characterization of electrospun SiO_2 nanofibers absorbed with fatty acid eutectics for thermal energy storage/retrieval, Solar Energy Materials and Solar Cells, **132**, 183(2015)

10 M. A. Z. Marjan, K. R. Mansoor, E. Touraj, Effect of viscosity of polyvinyl alcohol solution on morphology of the electrospun mullite nanofibres, Ceramics International, **40**(4), 5461(2014)

11 DONG Guoping, XIAO Xiudi, PENG Mingying, MA Zhijun, YE Shi, CHEN Dingdan, QIN Huijun, DENG Guangliang, LIANG Qining, QIU Jianrong, Synthesis and optical properties of chromium-doped spinel hollow nanofibers by single-nozzle electrospinning, RSC Advances, **2**, 2773(2012)

12 WEI Hengyong, WANG Heyang, WEI Yingna, YANG Jinping, YU Yun, BU Jinglong, Comparative research on the preparation of $MgAl_2O_4$ powders by non-hydrolytic and hydrolytic sol-gel method, Journal of Synthetic Crystals, **42**(7), 1384(2013)
(魏恒勇, 王合洋, 魏颖娜, 杨金萍, 于 云, 卜景龙, 非水解和水解溶胶-凝胶法合成$MgAl_2O_4$粉体对比研究, 人工晶体学报, **42**(7), 1384(2013))

13 A. Aboulaich, O. Lorret, B. Boury, P. H. Mutin, Surfactant-free organo-soluble silica-titania and silica nanoparticles, Chemistry of Materials, **21**(13), 2577(2009)

14 C. Mit-uppatham, M Nithitanakul, P Supaphol, Ultratine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter, Macromolecular Chemistry and Physics, **205**(17), 2327(2004)

15 PEI Lizhai, YIN Wanyun, WANG Jifen, CHEN Jun, FAN Chuanguang, ZHANG Qianfeng, Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process, Materials Research, **13**(3), 339(2010)

16 A. K. Adak, S. K. Saha, P. Pramanik, Synthesis and characterization of $MgAl_2O_4$ spinel by PVA evaporation technique, Journal of Materials Science Letters, **16**(3), 234(1997)

17 LIN Jinyou, DING Bin, YU Jianyong, Direct fabrication of highly nanoporous polystyrene fibers via electrospinning, ACS Applied Materials and Interfaces, **2**(2), 521(2010)

18 ZONG Xinhua, K Kima, FANG Dufei, RAN Shaofeng, B. S. Hsiao, B Chu, Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes, Polymer, **43**(16), 4403(2002)

19 LIU Mingquan, SHEN Xiangqian, MENG Xianfeng, SONG Fuzhan, XIANG Jun, Fabrication and magnetic property of M-type strontium ferrite nanofibers by electrospinning, Journal of Inorganic Material, **01**, 68(2010)
(刘明权, 沈湘黔, 孟献丰, 宋福展, 向 军, M型锶铁氧体纳米纤维静电纺丝和磁性能, 无机材料学报, **01**, 68(2010))

